

## X線吸収能が高くかつ失透性が低い陰極線管パネルガラス

### 発明の背景：

本発明は、カラーテレビジョン管や投射管等の陰極線管に関連して用いられるパネルガラスに関するものである。

陰極線管の外囲器は、映像が映し出されるパネル部と、電子銃が装着される管状のネック部と、パネル部とネック部を接続する漏斗状のファンネル部とを含んでいる。電子銃から出た電子線は、パネル部の内面に設けられた蛍光体を発光させてパネル部に映像を映し出す。この時に制動X線が管内に発生する。この制動X線が外囲器を通して管外に漏れると人体に悪影響を及ぼす。そのため、この種の外囲器には高いX線吸収能を有することが要求されている。

パネル部にはパネルガラスが使用される。陰極線管の外囲器等に使用されるパネルガラスは一般に陰極線管パネルガラスと呼ばれている。

ガラスのX線吸収係数を高めるためには、 $PbO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 等をガラス中に含有させればよい。しかし、 $PbO$ を含有したガラスをパネルガラスに用いると、映像を映し出す際に発生する電子線及びX線照射によって、ブラウニングと呼ばれる着色が生じ、画像が見にくくなるという問題が起こる。

$PbO$ を含有しなくても高いX線吸収係数を有し、しかも、ブラウニングを抑える方法として、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ をガラス中に多量に含有させる方法が考えられる。しかし、ガラス中にこれらの成分を多量に含有させると、ガラスが失透しやすくなり、液相温度が上昇してガラスの成形が困難になるという問題が生じる。ガラスを失透させるものをここでは失透ブツと呼ぶ。

そこで、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  の含有量を限定することで、失透性が低く液相温度が低い陰極線管パネルガラスが、特開昭63-215533号公報及び特開平3-12337号公報で開示されている。

しかしながら、特開昭63-215533号公報及び特開平3-12337号公報で開示されている陰極線管パネルガラスは、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  に起因する失透ブツの析出温度域が低い、その他の失透ブツの析出温度域については十分に低くない。例えば、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系耐火物で構成されている熔融窯で熔融する際に、耐火物とガラス融液の界面で生成するカリ長石 ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) 及びリュースイト ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) のような失透ブツの生成を抑制したり、また、バリウムダイシリケート ( $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 及びストロンチウムシリケート ( $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ ) のような失透ブツの析出温度 (液相温度) を低下させることはできない。そのため、これらの失透ブツがパネルガラスの画像表示面に発生して、欠陥となることがあり、生産歩留まりを下げている。

#### 発明の概要：

本発明の目的は、X線吸収能が高くかつ失透性が低い陰極線管パネルガラスを提供することにある。

本発明の具体的な目的は、 $0.6 \text{ \AA}$ におけるX線吸収係数が $36.0 \text{ cm}^{-1}$ 以上であり、且つ、耐火物とガラス融液の界面での失透ブツの生成を抑え、しかも、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  に起因する失透ブツだけでなく、その他の失透ブツの生成もほとんどない陰極線管パネルガラスを提供することにある。

本発明者等は、種々の実験を繰り返した結果、十分なX線吸収能を得るために $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  を多量に含有しても、耐火物とガラス融液の界面で生成する失透ブツやこれらの失透ブツによる液相温度の上昇を抑えることが可能な陰極線管パネルガラスの組成域を見いだした。

本発明によれば、実質的に $\text{PbO}$ を含有せず、質量百分率で、 $\text{SiO}_2$  45～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～1%、 $\text{MgO}$  0～3%、 $\text{CaO}$  0～3%、 $\text{SrO}$  5～11%、 $\text{BaO}$  8～16%、 $\text{ZnO}$  6～8%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～

6%、 $K_2O$  5~13%、 $Li_2O$  0.1~3%、 $ZrO_2$  0~1.5%、 $TiO_2$  0~3%、 $CeO_2$  0~3%、 $Sb_2O_3$  0~2%、 $P_2O_5$  0~2%、 $SrO/(SrO+BaO)$  0.30~0.45であり、0.6 ÅにおけるX線吸収係数が $36.0\text{ cm}^{-1}$ 以上である陰極線管パネルガラスが得られる。

本発明の陰極線管用ガラスは、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ を多量に含有しているため、 $PbO$ を含まなくても、0.6 Åの波長におけるX線吸収係数が $36.0\text{ cm}^{-1}$ 以上にすることができる。

一般に、ガラス中に $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ を多量に含有させると、通常、バリウムダイシリケート、ストロンチウムシリケート、ワデイト( $K_2O \cdot ZrO_2 \cdot 3SiO_2$ )等の失透ブツが発生しやすくなり、液相温度を上昇させて、ガラスの成形が困難になる。本発明の陰極線管用ガラスは、 $SrO$  5~11%、 $BaO$  8~16%、 $ZnO$  6~8%、 $ZrO_2$  0~1.5%、 $SrO/(SrO+BaO)$  0.30~0.45に限定することで、上述の失透ブツの生成を抑制し、ガラスの成形をしやすくすることができる。

更に、カリ長石やリューサイトの構成成分となる $Al_2O_3$ を1.0%以下に抑えることにより、ガラス融液が $SiO_2-Al_2O_3$ 系耐火物に長時間接していても、反応失透ブツの生成を抑制することができる。

本発明においてガラスの組成を先記のように限定した理由は、次のとおりである。

$PbO$ は、ガラスのX線吸収能力を高める成分であるが、 $PbO$ を含有すると電子線およびX線照射によってブラウニングと呼ばれる着色を起こすため、本発明のガラスには導入すべきではない。

$SiO_2$ は、ガラスのネットワークフォーマーとなる成分であるが、45%より少ないと、ガラスの粘度が低くなり成形が困難となり、60%より多いとガラスの熱膨張係数が低くなりすぎて、ファンネルガラスの膨張係数と整合しなくなる。 $SiO_2$ の好ましい範囲は50~58%である。

$Al_2O_3$  もガラスのネットワークフォーマーとなる成分であるが、1%より多いと、ガラスが失透しやすく、耐火物との反応によりリューサイトやカリ長石と呼ばれる反応失透ブツが生成し、生産性が低下する。好ましくは0.9%以下である。

$MgO$  及び  $CaO$  の各々はガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整する成分であるが、3%より多くなるとガラスが失透しやすく液相温度が上昇し成形が困難となる。 $Al_2O_3$  は好ましくは2%以下である。

$SrO$  はガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、11%より多いとガラスが失透しやすく、液相温度が上昇し成形が困難となり、5%より少ないと充分なX線吸収能が得られなくなる。 $SrO$  の好ましい範囲は6~10%である。

$BaO$  も  $SrO$  と同様に、ガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、16%より多いとガラスが失透しやすく、液相温度が上昇し成形が困難となり、8%より少ないと充分なX線吸収能が得られなくなる。 $BaO$  の好ましい範囲は9~15%である。

$ZnO$  は  $SrO$ 、 $BaO$  と同様に、ガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、8%より多いとガラスが失透しやすく、液相温度が上昇し成形が困難となり、6%より少ないと充分なX線吸収能が得られなくなる。 $ZnO$  の好ましい範囲は6.2~7.8%である。

$Na_2O$  は熱膨張係数と粘度を調整する成分であるが、6%より多いと粘度が低くなりすぎ、成形が困難になると共に、電気絶縁性が低下し、1%より少ないと熱膨張係数が低くなりすぎて、ファンネルガラスの膨張係数と整合しなくなる。 $Na_2O$  の好ましい範囲は2~5%である。

$K_2O$  も  $Na_2O$  と同様に、熱膨張係数と粘度を調整する成分であるが、5%より少ないと熱膨張係数が低くなりすぎ、13%より多いと電気絶縁性が低下する。 $K_2O$  の好ましい範囲は6~12%である。

$\text{Li}_2\text{O}$ も $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ と同様に、熱膨張係数と粘度を調整する成分であるが、0.1%より少ないと熱膨張係数が低くなりすぎ、3%より多いと電気絶縁性が低下する。 $\text{Li}_2\text{O}$ の好ましい範囲は0.5~2.5%である。

$\text{ZrO}_2$ は熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、1.5%より多いとワデイトが析出し、成形が困難となる。 $\text{ZrO}_2$ の好ましい範囲は、0.1~1.4%である。

$\text{TiO}_2$ はガラスの紫外線着色を抑制する成分であるが、3%より多く含有させてもその効果が顕著に得られず、原料コストが高くなる。 $\text{TiO}_2$ の好ましい範囲は0.1~2%である。

$\text{CeO}_2$ はガラスのX線着色を抑制する成分であるが、3%より多くなるとガラスが着色し、十分な光透過率が得られなくなる。 $\text{CeO}_2$ の好ましい範囲は0.1~2%以下である。

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ は、清澄剤として使用できるが、2%より多く含有させてもその効果が顕著に得られず、原料コストが高くなる。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ は好ましくは1%以下である。

$\text{P}_2\text{O}_5$ は、失透傾向を抑制するために添加できるが、2%より多くなると液相の分離現象が起きて逆に失透しやすくなる。 $\text{P}_2\text{O}_5$ は好ましくは1%以下である。

バリウムダイシリケート、ストロンチウムシリケートの析出を抑え、液相温度を低下させるためには、 $\text{SrO}/(\text{SrO}+\text{BaO})$ の割合を0.30~0.45の範囲内にする必要がある。この割合が0.30未満になると、バリウムダイシリケートが析出してガラスが失透し液相温度が上昇する。また、この割合が0.45より大きくなると、ストロンチウムシリケートが析出してガラスが失透し液相温度が上昇する。 $\text{SrO}/(\text{SrO}+\text{BaO})$ の割合の好ましい範囲は、0.32~0.43である。

09921973-080201

図面の簡単な説明：

図は、 $\text{SrO} / (\text{SrO} + \text{BaO})$  と液相温度との関係を示すグラフである。

好ましい実施例の説明：

以下、本発明の陰極線管パネルガラスを実施例に基づいて詳細に説明する。

表1は、本発明の実施例（試料No. 1～4）を、表2は、比較例（試料No. 5～9）を示すものである。

表1

	実 施 例			
	1	2	3	4
組成（質量％）				
$\text{SiO}_2$	55.5	55.4	52.5	56.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.3	0.9	—	0.5
$\text{MgO}$	—	0.5	1.0	—
$\text{CaO}$	—	0.5	—	0.5
$\text{SrO}$	7.8	8.5	6.0	9.2
$\text{BaO}$	13.3	13.0	14.0	11.3
$\text{ZnO}$	7.0	6.0	7.8	7.5
$\text{Na}_2\text{O}$	3.4	2.8	4.0	3.5
$\text{K}_2\text{O}$	8.8	10.0	11.0	9.0
$\text{Li}_2\text{O}$	1.5	1.0	1.0	2.0
$\text{ZrO}_2$	1.4	1.0	1.5	—
$\text{TiO}_2$	0.3	—	0.4	0.1
$\text{CeO}_2$	0.5	—	0.5	0.1
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.2	0.4	0.1	0.3
$\text{P}_2\text{O}_5$	—	—	0.2	—
$\text{SrO} / (\text{SrO} + \text{BaO})$	0.37	0.40	0.30	0.45
X線吸収係数（0.6Å、cm <sup>-1</sup> ）	37.2	36.7	36.1	36.2
液相温度（℃）	840	844	843	854
ワایت析出試験	○	○	○	○
耐火物との反応性	○	○	○	○

表 2

	比較例				
	5	6	7	8	9
組成 (質量%)					
SiO <sub>2</sub>	56.9	54.3	54.0	55.3	54.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.8	0.3	0.3	1.1
MgO	—	0.5	—	—	—
CaO	—	0.5	—	—	—
SrO	10.0	6.0	7.8	7.8	7.8
BaO	11.5	15.0	13.3	13.3	13.3
ZnO	6.0	8.0	8.5	7.0	7.0
Na <sub>2</sub> O	3.5	3.0	3.4	3.4	3.4
K <sub>2</sub> O	9.0	7.5	8.8	8.8	8.8
Li <sub>2</sub> O	1.0	1.9	1.5	1.5	1.5
ZrO <sub>2</sub>	1.0	1.5	1.4	1.6	1.4
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3
CeO <sub>2</sub>	0.3	0.8	0.5	0.5	0.5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—
SrO / (SrO + BaO)	0.47	0.28	0.37	0.37	0.37
X線吸収係数 (0.6Å、cm <sup>-1</sup> )	37.7	36.1	38.2	37.4	37.1
液相温度 (°C)	865	875	862	842	841
ワデイト析出試験	○	○	○	×	○
耐火物との反応性	○	○	○	○	×

まず、表1及び2中のガラス組成となるように調合した原料バッチを白金坩堝に入れ、約1500℃で4時間熔融した。尚、均質なガラスを得るため、途中で白金攪拌棒を使って3分間攪拌して脱泡を行った。その後、熔融ガラスを

所定形状に成形した後、徐冷した。

こうして得られた各試料のX線吸収係数、液相温度、ワデイト析出の評価、耐火物反応性の評価を行い、表1及び2に示した。

尚、X線吸収係数は、ガラス組成と密度に基づいて、0.6オングストロームの波長に対する吸収係数を計算して求めたものである。

また、液相温度については、以下の要領で行った。まず、各試料をそれぞれ300～500 $\mu$ mの大きさに粉碎、混合し、これを白金製のボートに入れて750～1050 $^{\circ}$ Cの温度勾配炉に移して48時間保持し、温度勾配炉より白金製のボートを取り出した。その後、白金製のボートからガラスを取り出した。このようにして得られたサンプルを偏光顕微鏡で観察し、結晶の析出点を測定した。

ワデイト析出の評価、耐火物反応性の評価については、以下の要領で行った。まず、各試料とSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物をそれぞれ300～500 $\mu$ mの大きさに粉碎、混合し、これを白金製のボートに入れて1000 $^{\circ}$ Cで2時間加熱した。次に、これを800～1100 $^{\circ}$ Cの温度勾配炉に移して96時間保持し、温度勾配炉より白金製のボートを取り出した。その後、白金製のボートからガラスを取り出した。このようにして得られた耐火物反応性試験サンプルを薄片に加工し、偏光顕微鏡で観察し、ブツが認められなかったものを○、ワデイト、カリ長石やリュースサイトのブツが認められたものを×とした。

ここで、SrO/(SrO+BaO)と液相温度の関係を図1を用いて説明する。図1において、縦軸は、液相温度、横軸は、SrO/(SrO+BaO)の割合を示している。また、◇は初相にバリウムダイシリケートが析出し、○は初相にストロンチウムシリケートが析出していることを表している。尚、母ガラス組成は、試料No. 1のガラスを用いた。

SrO/(SrO+BaO)の値が0.37のときに、初相はバリウムダイシリケートとの2つの結晶が存在し、液相温度は極小値を示す。SrO/(SrO+BaO)の値が0.37より大きくなると、初相にストロンチウムシリケートが析出し、液相温度は上昇し、逆にSrO/(SrO+BaO)の値が



0.37より小さくなくても、初相にバリウムダイシリケートが析出し、液相温度は上昇していくことが判る。

次に得られたガラスの特性について説明する。

表1から明らかなように、試料No. 1～4は、 $36.1\text{ cm}^{-1}$ 以上の高いX線吸収係数を有し、SrO 5～11%、BaO 8～16%、ZnO 6～8%、ZrO<sub>2</sub> 0～1.5%、SrO/(SrO+BaO) 0.30～0.45の範囲内であるため、液相温度も854℃以下と低い。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が1.0%以下であるため、カリ長石やリューサイトの反応失透ブツも発生しなかった。

表2から明らかなように、試料No. 5、試料No. 6は、SrO/(SrO+BaO)の値が、それぞれ0.47、0.28であるため、液相温度が865℃以上と高かった。また、試料No. 7は、ZnO含有量が8.5%であるため、液相温度が865℃と高かった。試料No. 8については、液相温度は低いですが、ZrO<sub>2</sub>含有量が1.6%であるため、ワデイトが析出した。試料No. 9については、液相温度は低いですが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.1%であるため、カリ長石やリューサイトの反応失透ブツが発生した。

以上のように本発明のガラスは、 $36.0\text{ cm}^{-1}$ 以上の高いX線吸収係数を有し、また、耐火物との反応失透ブツの生成の抑制、及び液相温度が低いため、熔融成型が容易であり、カラーテレビジョン管や投射管に用いられる陰極線管パネルガラスとして好適である。

## 特許請求の範囲：

1. 実質的にPbOを含有せず、質量百分率で、 $\text{SiO}_2$  45～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～1%、 $\text{MgO}$  0～3%、 $\text{CaO}$  0～3%、 $\text{SrO}$  5～11%、 $\text{BaO}$  8～16%、 $\text{ZnO}$  6～8%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～6%、 $\text{K}_2\text{O}$  5～13%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.1～3%、 $\text{ZrO}_2$  0～1.5%、 $\text{TiO}_2$  0～3%、 $\text{CeO}_2$  0～3%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～2%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～2%、 $\text{SrO}/(\text{SrO}+\text{BaO})$  0.30～0.45であり、0.6ÅにおけるX線吸収係数が $36.0\text{ cm}^{-1}$ 以上である陰極線管パネルガラス。
2.  $\text{SiO}_2$  が50～58%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が0.9%以下である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
4.  $\text{MgO}$ 及び $\text{CaO}$ の各々が2%以下である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
5.  $\text{SrO}$ が6～10%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
6.  $\text{BaO}$ が9～15%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
7.  $\text{ZnO}$ が6.2～7.8%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
8.  $\text{Na}_2\text{O}$ が2～5%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
9.  $\text{K}_2\text{O}$ が6～12%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
10.  $\text{Li}_2\text{O}$ が0.5～2.5%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

11.  $ZrO_2$  が 0.1～1.4% である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

12.  $TiO_2$  が 0.1～2% である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

13.  $CeO_2$  が 0.1～2% 以下である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

14.  $Sb_2O_3$  が 1% 以下である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

15.  $P_2O_5$  が 1% 以下である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

16.  $SrO / (SrO + BaO)$  が 0.32～0.43 である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。

09924973-020204

要約書：

実質的にPbOを含有せず、質量百分率で、SiO<sub>2</sub> 45~60%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~1%、MgO 0~3%、CaO 0~3%、SrO 5~11%、BaO 8~16%、ZnO 6~8%、Na<sub>2</sub>O 1~6%、K<sub>2</sub>O 5~13%、Li<sub>2</sub>O 0.1~3%、ZrO<sub>2</sub> 0~1.5%、TiO<sub>2</sub> 0~3%、CeO<sub>2</sub> 0~3%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~2%、SrO/(SrO+BaO) 0.30~0.45であり、0.6 ÅにおけるX線吸収係数が36.0 cm<sup>-1</sup>以上である陰極線管パネルガラス。

09921973-080204